

N° D'ORDRE :
120

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. GRAND

1^{re} THÈSE. — ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE POLARISÉ AU
CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES ORGA-
NIQUES. RELATION AVEC LES MOMENTS DIPOLAIRES
DE CES ACIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 avril 1954 devant la Commission d'examen.

MM. BOUHET *Président.*

GRANIER..... } *Assesseurs.*
SALVINIEN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Nom du candidat : **GRAND.**

Prénom : **René.**

Date de la soutenance : 10 avril 1954.

Numéro d'ordre : 120.

GRAND (R.). — Adsorption à la surface du mercure polarisé au contact de solutions aqueuses d'acides organiques. Relation avec les moments dipolaires de ces acides. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 45 p., 8 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1954. N° 120.

GRAND (R.). — Adsorption à la surface du mercure polarisé au contact de solutions aqueuses d'acides organiques. Relation avec les moments dipolaires de ces acides. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 45 p., 8 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1954. N° 120.

GRAND (R.). — Adsorption à la surface du mercure polarisé au contact de solutions aqueuses d'acides organiques. Relation avec les moments dipolaires de ces acides. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 45 p., 8 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1954. N° 120.

GRAND (R.). — Adsorption à la surface du mercure polarisé au contact de solutions aqueuses d'acides organiques. Relation avec les moments dipolaires de ces acides. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 45 p., 8 fig.

Th. Sc. Phys., Montpellier, 1954. N° 120.

N° D'ORDRE :

120

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. GRAND

1^{re} THÈSE. — ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE POLARISÉ AU
CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES ORGA-
NIQUES. RELATION AVEC LES MOMENTS DIPOLAIRES
DE CES ACIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 avril 1954 devant la Commission d'examen.

MM. BOUHET *Président.*

GRANIER..... } *Assesseurs.*

SALVINIEN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen. . . . M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et de Biologie générale.

MM.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	R. JACQUES, J. PAVILLARD, J. CABANNES, M. THORAL, M. CASTERAS, L. GAY, F. REBOUL, E. CARRIÈRE.
-------------------------------	---	--

MM.

<i>Professeurs</i>	{	E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		J. SOULA	Mathématiques.
		M. MOUSSERON	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
		CH. BOUHET	Physique.
		G. DENIZOT	Géologie.
		J. GRANIER	Physique.
		P. CHATELAIN	Minéralogie.
	{	J. TROCHAIN	Botanique coloniale.
		O. TUZET (Mlle)	Zoologie.
		G. CAUQUIL (Mlle)	Chimie.

MM.

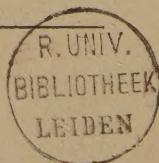
<i>Professeurs sans chaire</i>	{	P. VIELES	Chimie.
		P. DIVÉ	Mathématiques.
		A. VERGNOUX (Mlle)	Physique.
		J. MOTTE	Botanique.

MM.

<i>Maitres de Conférences</i>	{	J. RABINOVITCH	Physique.
		J. SALVINIEN	Chimie.
		G. COUCHET	Mathématiques.
		M. SILBER	Chimie.
		R. CAMPBELL	Mathématiques.

Secrétaire honoraire : J. DUBOIS.

Secrétaire : N...



A TOUS LES MIENS

C'est pour moi un agréable devoir d'exprimer mon sincère remerciement à M. le Professeur BOUHET, qui a bien voulu accepter de présider ce Jury.

Je remercie, aussi, M. le Professeur GRANIER, qui m'a permis de travailler dans son laboratoire ; ses conseils et sa bienveillance me furent des plus précieux.

La deuxième partie de ce travail a été effectuée dans le laboratoire de M. le Professeur SALVINIEN.

Pour son accueil bienveillant, pour ses conseils éclairés et, aussi, parce qu'il a bien voulu s'intéresser à mon travail, je lui exprime, ici, ma très vive reconnaissance.

M. BON, agrégé de l'Université, Docteur ès Sciences, a été, pour moi, un conseiller amical et permanent ; sa discussion bienveillante et ses conseils m'ont fourni une aide précieuse.

Je lui exprime ici ma respectueuse gratitude.

ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE POLARISÉ AU CONTACT DE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDES ORGANIQUES RELATION AVEC LES MOMENTS DIPOLAIRES DES ACIDES

Par R. GRAND

SOMMAIRE

PREMIÈRE PARTIE. — ETUDE TENSIONNOMÉTRIQUE

Nous avons mesuré, à la température de 20° C et à l'air libre, par la méthode du poids de la goutte, la tension superficielle au contact mercure-solutions aqueuses d'acides organiques (formique, acétique, propionique, butyrique *n*, oxalique, tartrique, citrique) et suivi sa variation avec la dilution, le plus souvent sous une tension appliquée nulle.

ETUDE AMPÉROMÉTRIQUE

Dans les mêmes conditions nous avons mesuré le courant électrocapillaire sous tension appliquée nulle (et aussi sous tension appliquée variable : méthode polarographique).

Résultats. — 1) Dans le système d'axes (tension interfaciale A (ou abaissement de tension interfaciale ΔA) — $\log$ concentration) et (courant électrocapillaire i — $\log$ concentration) les courbes obtenues sont formées de portions de droites raccordées par des points anguleux ou séparées par des sauts de tension ou de courant pour certaines valeurs de la concentration globale.

2) La concentration globale ne conduisant pas à une interprétation simple du phénomène, nous avons été amené à construire les courbes (A ou ΔA , pH) et (i , pH) en prenant pour variable l'activité des ions hydrogène en solution.

Les courbes obtenues sont encore formées de portions de droites raccordées par des points anguleux ou séparées par des sauts de tension ou de courants mais pour des valeurs différentes du pH .

3) *Pour les monoacides*, il y a, entre la solution normale et la dilution infinie, 4 régions linéaires, séparées par 3 cassures. Les pH moyens des cassures se déplacent faiblement, mais régulièrement dans une série homologue d'acides organiques.

Pour les diacides, il y a 5 régions linéaires séparées par 4 cassures qui se placent à des valeurs voisines du pH .

On peut ainsi faire correspondre une région linéaire d'un acide donné à une région homologue d'un autre acide de même catégorie.

4) *Pour les monoacides*, à moins de 3 p. 100 près, on a $pH = pK$, pour le pH de la cassure séparant le domaine à forte pente du premier domaine à pente faible.

Pour les diacides on a $pH = pK_2$, à la même cassure et de plus $pH = pK_1$ à la cassure séparant les deux premiers domaines linéaires aux grandes concentrations.

PREMIÈRE CONCLUSION. — On remarque que pour des pH voisins les abaisséments de tension (ou les intensités de courant) sont différents dans deux régions homologues.

Ceci nous conduit à considérer que les ions hydrogène ne sont pas les seuls ions efficients, mais qu'il faut considérer, sauf aux très grandes dilutions (supérieures à 100 000) les autres constituants de l'interphase, c'est-à-dire les ions radicaux acides, les molécules neutres et l'oxygène moléculaire adsorbé.

II^e PARTIE. — ANALYSE OSCILLOGRAPHIQUE DU COURANT DE FORMATION D'UNE GOUTTE

Cette étude permet de préciser la quantité d'oxygène moléculaire adsorbé et de suivre les variations de celle-ci avec la concentration.

Le temps l qui sépare le moment où la goutte commence à se former et celui où le courant de saturation de celle-ci est atteint est une fonction décroissante de la quantité d'oxygène adsorbé.

Les courbes (l , pH) sont encore formées de portions de droites, séparées par des cassures, qui correspondent, pour un même acide, aux cassures des courbes (ΔA , pH) et (i , pH); cependant ces courbes présentent toutes un maximum pour $pH \neq 3$; la variation des l n'est plus, autour de ce maximum, une fonction linéaire des pH .

Ce maximum correspond à la disparition complète de l'oxygène moléculaire dans la couche de passage; il est toujours très voisin du pH d'une cassure des courbes (ΔA , pH) et (i , pH).

Il y a donc une relation entre l'apparition d'une cassure et la variation rapide de la teneur en oxygène de l'interface pour la même valeur du pH .

2^e CONCLUSION. — A ce maximum l'interface est donc constituée exclusivement de radicaux acides et de molécules neutres.

III^e PARTIE. — ESSAI D'INTERPRÉTATION DES DOMAINES LINÉAIRES

L'équation d'Heyrovski donne le potentiel de la goutte en fonction du courant électrocapillaire et du pH de la solution. Par un raisonnement thermodynamique analogue à celui de Lippmann, on peut déduire des

résultats expérimentaux (des pentes $\frac{dA}{dpH}$) la charge électrique par centimètre carré de surface.

Toute portion rectiligne de courbe (ΔA , pH) est alors caractérisée par une valeur de cette densité de charge, qui est, en fait, la charge unitaire de l'excès superficiel.

3^e CONCLUSION. — Ceci conduit à admettre que dans un domaine il y a un ensemble d'ions et de molécules neutres adsorbés en proportion constante.

Si l'on donne la prépondérance aux actions électriques sur la surface pour une dilution suffisamment grande, la couche de passage doit être plus riche en ions qu'en molécules neutres; la proportion de celles-ci augmentant quand la dilution décroît.

Aux grandes dilutions ($C < \frac{N}{2000}$) nous admettons que les ions fixés sont libres, sans contact permanent.

Aux dilutions moyennes nous admettons qu'ils sont au contact avec leurs axes normaux à la surface.

Aux grandes concentrations nous admettons qu'il y a interpénétration des surfaces d'action (ions et molécules).

IV^e PARTIE. — ESSAI DE JUSTIFICATION DE CETTE HYPOTHÈSE

Pour $pH = 3$ la couche de passage est privée d'oxygène; les ions (et les molécules) fixés sont au contact, forment un feuillet électrique. S'il y a n particules fixées par centimètre carré, l'énergie emmagasinée dans le feuillet est $W = 2\pi mn\sigma$, où m est le moment dipolaire individuel, σ la densité de charge calculée. On peut démontrer, par un raisonnement thermodynamique analogue à celui de Gibbs, pour calculer l'excès superficiel, mais en faisant intervenir la capacité unitaire de l'interface, que l'énergie W est égale à l'abaissement de tension interfaciale correspondant à la valeur 3 du pH .

4^e CONCLUSION. — Ainsi, *uniquement à partir des résultats expérimentaux*, on peut calculer la valeur du moment dipolaire moyen du feuillet d'adsorption.

Les hypothèses précédentes sont justifiées par le fait que les valeurs trouvées concordent avec celles qui sont admises généralement.

Remarques. — 1) Dans le domaine où les ions sont libres d'osciller on peut calculer le demi-angle au sommet du volume conique d'oscillation; les valeurs trouvées sont, là encore, satisfaisantes.

2) Dans le cas particulier des acides fumarique et maléique, on peut prévoir que l'isomère *trans* aura un moment dipolaire très petit devant celui de l'isomère *cis*. Effectivement on trouve avec le même calcul :

$$\begin{cases} m_1 = 6.10^{-2} \text{ D pour le trans} \\ m_2 = 1,5 \text{ D pour le cis.} \end{cases}$$

V^e PARTIE. — CONCLUSION

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années différents auteurs ont signalé *l'existence de discontinuités dans les phénomènes d'adsorption* ; en particulier à la surface de contact de solutions benzéniques d'acide palmitique : solutions aqueuses diverses (soude (5), baryte (6), potasse (7), cyanures (8), éthanol amines (9), ammoniacque (10), sels sodiques (11)).

A la surface de contact les corps dissous sont adsorbés et l'interface de contact est caractérisée par une concentration superficielle de ces particules adsorbées ou par une concentration superficielle de l'un des produits de leur réaction (savon dans le cas des solutions basiques). Il a été ainsi établi, recoupant les résultats obtenus par Adam (1) par un procédé différent : que la solution benzénique ayant une concentration constante, la concentration superficielle en produits adsorbés ne dépend pas de la concentration du soluté, dans la phase aqueuse, tant que cette concentration varie dans un certain domaine (*domaine privilégié de concentration*).

Cette concentration superficielle varie brusquement, quand on change de domaine, pour rester à nouveau constante. Les domaines changent avec la concentration de la phase benzénique.

Nous pouvons dire avec Gay (12) : *les corps adsorbés forment à l'interface une « phase à deux dimensions ou épiphase »*.

Bon (2) a recherché si un résultat analogue pouvait être mis en évidence dans le cas où, l'une des phases étant le mercure, l'autre phase serait une solution électrolytique.

Il a pris comme variable liée à l'adsorption la tension superficielle au contact mercure-électrolyte.

Cette tension interfaciale n'étant définie que si l'on fixe la polarisation électrique du mercure (Lippmann) (27), Bon a pris deux variables :

a) la composition de la solution,

b) la tension électrique de polarisation.

Il a montré que l'existence des domaines privilégiés de concentration implique, dans quelques cas, *l'existence de points anguleux sur les courbes de Gouy* (14) (*courbes électrocapillaires d'isocomposition*).

Bon a aussi montré et confirmé l'existence de ces singularités en prenant d'autres variables liées à l'adsorption (densité de charge électrique de l'interface, intensité du courant à travers l'électrolyte, potentiel d'une électrode auxiliaire collectrice des gouttes).

Il a ainsi établi l'existence de points anguleux sur les courbes, tension interfaciale mercure-solutions d'acides minéraux et solution de sels solubles de ces acides (ClH , SO_4H_2 , NO_3H , ClNa , ClK), pour différentes tensions et pour des concentrations s'étendant de la dilution 200 à la dilution infinie.

Dans le même esprit nous avons recherché s'il existait des singularités sur les courbes tension interfaciale mercure-solutions d'acides organiques, en fonction de la concentration globale, mais à potentiel appliqué constant (en général $V = 0$) (*méthode ampérométrique*).

L'idée primitive était de rechercher si, les singularités existant, celles-ci se déplaçaient régulièrement *dans une série homologue* d'acides organiques, ce qui aurait pu permettre de les relier à une grandeur caractéristique de la molécule acide.

Le résultat fut négatif, les singularités existent, mais elles se trouvent autour des mêmes valeurs de la concentration globale. Nous avons alors étendu les mesures à deux diacides et à un triacide organiques.

En fait nous avons étudié les acides : formique, acétique, propionique, butyrique *n*, oxalique, tartrique, citrique en solutions aqueuses.

Les mesures ont été faites depuis l'acide pur jusqu'à la dilution infinie pour les quatre premiers acides ; depuis la solution normale jusqu'à la dilution infinie pour les autres.

Dans une première série de mesures nous avons construit les courbes abaissement de tension interfaciale (ΔA) — $\log$ concentration globale (c) :

Courant électrocapillaire (i) (sous 0 V) — $\log c$.

La variable $\log c$ ne nous permettant pas une interprétation simple des résultats obtenus, nous avons été conduit à construire les variations des tensions interfaciales et des courants électrocapillaires en fonction du pH pour chaque concentration.

PREMIÈRE PARTIE

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Etude de la tension interfaciale mercure-solutions à 0 V.

Dispositif expérimental. — La figure 1a donne le montage utilisé.

Le mercure préalablement distillé est placé dans une pipette comportant une partie renflée dont le volume est limité par deux étranglements. L'égalisation des potentiels (Lippmann (27)) est assurée par deux contacts de platine, soudés au verre en *a* et *b* et reliés par un fil conducteur *aMb*.

Un capillaire (morceau de tube thermométrique de 6 à 7 cm de longueur) est fixé à la base de la pipette. Sa partie inférieure plonge dans la solution à étudier contenue dans un b cher (de 250 cm³) au fond duquel est placée une large couche de mercure qui formera l'électrode impolarisable. La surface libre de la solution est en contact avec l'air. La température moyenne est de 20  C; les résultats cités correspondent à la moyenne d'un grand nombre de mesures effectuées entre 19 5 C et 20 5 C. Pendant la durée d'une expérience la température s'est révélée constante $\pm 0 5$ C au maximum. D'ailleurs la tension interfaciale Hg/sol ne varie pas de 1 dyne/cm entre 20  C et 25  C.

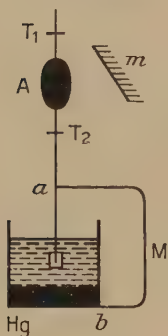


Fig. 1a.

La précision dépend alors du nombre de gouttes compté et aussi de la possibilité de faire correspondre au passage du ménisque mercuriel, par un trait de repère, le rang d'une goutte.

Le nombre de gouttes compté est en moyenne de 500 par mesure. Un petit miroir plan *m*, convenablement incliné, permet de viser simultanément le ménisque mercuriel et le mercure du récipient. On peut ainsi déterminer exactement le rang de la goutte qui correspond au passage du ménisque par un trait de repère si l'étranglement *T* est assez fin et le débit du capillaire faible (1 goutte toutes les 3 ou 4 secondes).

L'erreur sur le nombre des gouttes est certainement inférieure à 4 gouttes; l'erreur relative est donc de l'ordre de 1/100 aux grandes dilutions et inférieure à ce nombre aux fortes concentrations.

Cette précision est de l'ordre de celle obtenue dans la préparation des solutions normales et dans les mesures de volumes effectuées au cours des dilutions successives.

Mesures. — En général, il a été opéré par dédoublement. Cependant afin de préciser l'allure des courbes entre deux dilutions successives correspondant à un dédoublement, nous avons, dans quelques mesures, opéré sur 30 cm³ de solution et par dilutions successives de 5 cm³.

Remarques. — 1) Un des caractères essentiels observés est que le phénomène étudié présente parfois d'importantes fluctuations qui peuvent provenir soit du capillaire, soit d'impuretés à l'état de traces. Ceci nous a obligé à multiplier les mesures. *Tous les nombres cités sont des valeurs moyennes d'un grand nombre de mesures.*

2) La tension superficielle est inversement proportionnelle au nombre de gouttes trouvé. Un étalonnage est nécessaire. Nos mesures, relatives, correspondent à la valeur $A_0 = 375$ dynes/cm pour l'eau distillée à 20  C.

3) Des mesures sous tension appliquée ont été effectuées sur les solutions d'acide oxalique, grâce à un dispositif potentiométrique permettant d'appliquer une tension connue entre la goutte (cathode) et l'électrode à grande surface (anode). La tension de polarisation était connue à 10^{-2} V près. L'étude a été faite entre $-0,1$ V et $-1,8$ V (fig. 1b) (tableau II).

On peut d'ailleurs atteindre $-2,3$ V car la surtension cathodique de l'hydrogène (13) est assez forte pour permettre une tension appliquée de cette valeur. Au delà l'électrolyse visible rend toute mesure illusoire.

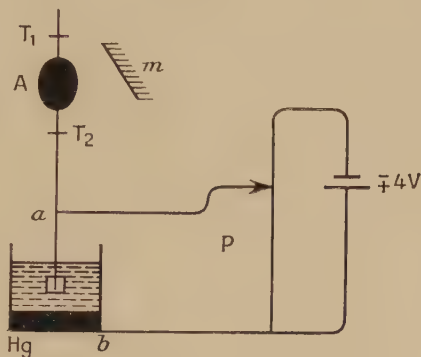


Fig. 1b.

Mesures ampérométriques.

Dispositif expérimental. — Le montage utilisé est celui de la figure 2.

Le tube ab est surmonté par une large ampoule permettant de garder constante la hauteur de la colonne de mercure au-dessus du capillaire c pendant toute la durée d'une mesure.

Le galvanomètre G , convenablement shunté, est en régime aperiodique; sa sensibilité est de $3,1 \cdot 10^{-9}$ ampère par millimètre à un mètre.

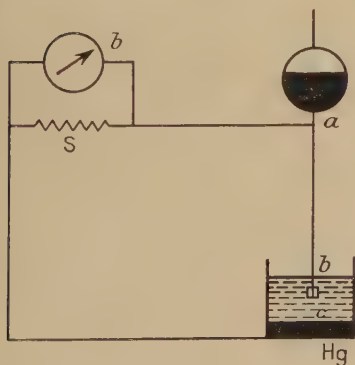


Fig. 2.

Mesures. — Nous avons encore opéré par dédoublements et aussi par des dilutions intermédiaires pour préciser l'allure des courbes.

Remarque. — Ici aussi les fluctuations sont importantes, ce qui a entraîné la multiplication des mesures. Les nombres cités sont des valeurs moyennes d'un grand nombre de mesures autour de $20^\circ \text{C} \pm 0,5$.

Mesures des pH en fonction des concentrations.

Dispositif de mesure. — Les mesures ont été effectuées avec une *électrode à quinhydrone* associée à une électrode au calomel (formée d'une masse de mercure surmontée de calomel en excès saturant une solution de ClK , saturée par un excès de ce sel) (fig. 3).

L'électrode au calomel forme le pôle (+). La f. e. m. E de la pile ainsi constituée est déterminée par une méthode de zéro. La f. e. m. d'opposition est celle d'une pile dont la conservation est assurée par les courants extrêmement faibles qu'elle est appelée à fournir.

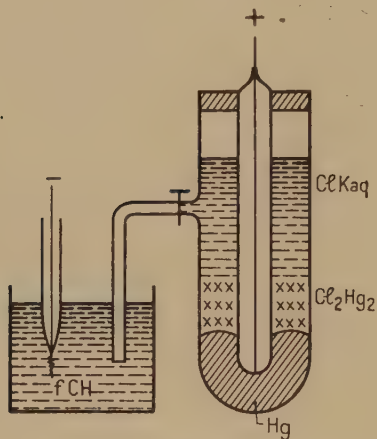


Fig. 3.

Une pile étalon (élément Weston) permet le réglage de l'appareil. L'égalité des f. e. m. de la pile de mesure et de la pile étalon est vérifiée avant chaque mesure et assurée à l'aide d'un rhéostat de réglage (L'ensemble des piles, du rhéostat de réglage et du pont de mesure est réuni dans le même appareil).

L'étalonnage de l'appareil est fait avant chaque mesure par la détermination du pH d'une solution tampon, dont le pH connu est fourni par des tables en fonction de la température. Le pH de référence utilisé est de 4, à peu près au milieu du domaine de pH étudié.

L'électrode négative est formée d'un fil de platine ou d'or poli (f). La solution est en contact avec l'air par sa surface libre.

Mesures. — Le domaine d'utilisation de l'électrode à quinhydrone (pH de 0,4 à 8) est largement suffisant pour les mesures que nous avons faites (pratiquement de 0,8 à 6,5).

La précision des mesures de f. e. m. atteint facilement 0,5 mV, ce qui assure une erreur relative de 2/100 à la limite extrême des pH croissants et une erreur relative voisine de 1/100 pour les forts courants.

La précision des mesures reste du même ordre que celle des tensions interfaciales ou des courants électrocapillaires. La température s'est révélée constante à 0°5 C près pour la durée d'une mesure.

Une précision supérieure dans l'appréciation de la température est rendue illusoire, par le fait que l'emploi d'abaques de lecture du pH ne permet que rarement d'interpoler à 1/2 degré près.

EMPOISONNEMENT DE L'ÉLECTRODE. — Nous n'avons pas eu à observer d'empoisonnement effectif, cependant, nos mesures étant longues (3 heures en moyenne), nous avons remarqué que deux mesures consécutives dans la même journée entraînaient des mesures aberrantes, pouvant se traduire, avec le même acide, à la même température, pour la même concentration globale par des différences allant jusqu'à 0,4 U pH.

En laissant l'électrode au repos pendant au moins 2 jours et avec un flambage préalable à l'alcool, nous avons obtenu des résultats reproductibles fidèlement.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — La température influe de deux façons.

Variations du pH d'étalonnage. — La solution tampon vérifiée à l'électrode d'hydrogène, a un pH donné pour une certaine température. Si l'on effectue l'étalonnage à une température différente, le pH peut avoir varié et la courbe ne sera pas exacte.

Si on fait ensuite la mesure sur la solution à étudier à une température encore différente, la valeur obtenue sera entachée de deux erreurs qui peuvent s'ajouter.

On peut éviter ceci, soit en employant des solutions dont le pH est indépendant de la température, soit en connaissant la loi de variation du pH utilisé, soit, enfin, plus simplement en opérant toujours à la même température.

Variation du potentiel de l'électrode. — Soit E la f. e. m. de la pile on peut admettre, pour de faibles variations de température, que :

$$E = E_0 + aT \text{ pH}.$$

T = température absolue, a est une constante.

Supposons le pH de la solution étudiée indépendant de la température :

$$\begin{aligned} \text{à } T_1 \text{ on a :} & \quad E_1 = E_0 + aT_1 \text{ pH}, \\ \text{à } T_2 : & \quad E_2 = E_0 + aT_2 \text{ pH} \end{aligned}$$

et l'erreur commise sur le potentiel est :

$$dE = E_1 - E_2 = a \text{ pH} (T_1 - T_2).$$

Cette erreur correspond à une certaine différence de pH :

$$d \text{ pH} = \frac{dE}{aT_1}.$$

D'où la valeur de la correction en fonction du pH mesuré et de la température :

$$d \text{ pH} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ pH} = \frac{t_1 - t_2}{t_1 + 273} \text{ pH}.$$

TABLEAU I

Dilutions	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1 024	2 048	4 096	8 192	16 384	32 768	65 536	131 072	262 144	En distillée (∞)
<i>Acide formique.</i>																				
Abaissements de tension interfaciale.	104	102	101	99	98	95	93	90	87	85	82	78	45	28	18	12	8	6	4	0
pH . . .	1,9	1,97	2,11	2,27	2,42	2,58	2,77	2,92	3,09	3,32	3,54	3,84	4,6	5,41	5,84	6,10	6,21	6,36	6,39	6,4
Courants électrocapillaires . . .	656	639	628	611	595	590	575	560	543	528	512	497	465	430	371	299	242	229	227	221
<i>Acide oxalique.</i>																				
Abaissements de tension interfaciale.	127	125	124	123	120	120	121	127	126	128	128	110	78	48	29	11	3	2	1	0
pH . . .	0,8	0,99	1,17	1,4	1,61	1,86	2,1	2,39	2,67	2,91	3,17	3,56	3,84	4,2	4,9	5,6	5,9	6	6,1	6,2
Courants électrocapillaires . . .	687	612	602	600	602	593	583	572	546	521	495	467	470	449	412	405	274	240	230	201

N. B. — Les abaissements de tension interfaciale sont en dynes/cm. Les courants électrocapillaires sont en 10^{-9} ampère.

On voit l'influence considérable de la température, par exemple : une variation de 6° C au voisinage de la température ordinaire entraîne une erreur de près de 0,1 U pH.

D'où la nécessité de faire les mesures à la température de l'étalonnage de l'électrode ou de faire la correction (29).

Pour des mesures à 10⁻² près, celle-ci est absolument indispensable.

En fait, la température durant toutes les mesures était constante à 0°5 C près, ce qui entraîne, au maximum, une erreur de pH égale à :

$$\frac{0,1 \times 0,5}{6} < 0,01 \quad (\Delta \text{pH} = 0,008)$$

nous n'aurons donc pas à tenir compte de cette variation.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS

Abaissements de tensions interfaciales en fonction des pH.

Le tableau I donne les valeurs numériques pour :

un monoacide : l'acide formique,

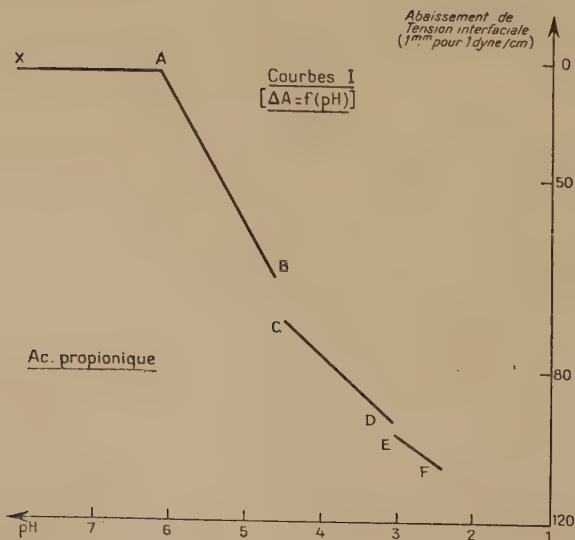
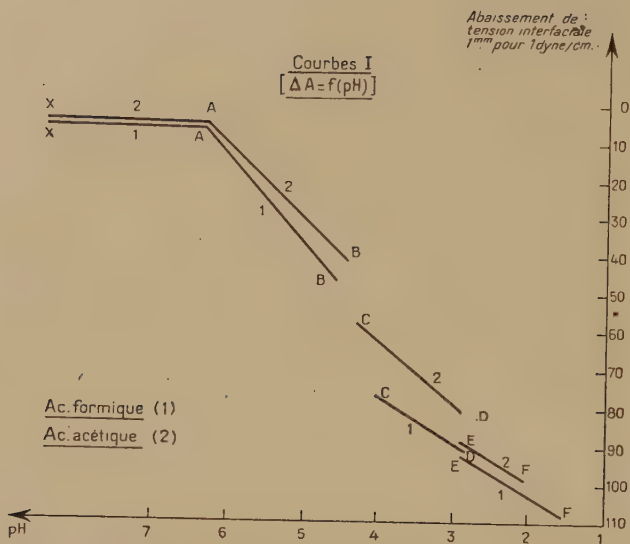
un diacide : l'acide oxalique.

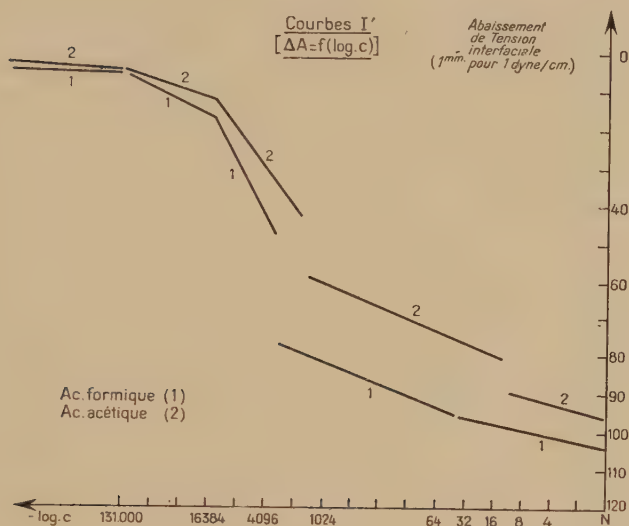
Ce tableau se traduit par les courbes ci-contre (courbes I et II).

TABLEAU II

Acide oxalique (tension de polarisation — 0,3 V).

Dilutions	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1 024	2 048	4 096
Abaissements de tension interfaciale	158	178	192	178	177	177	175	177	181	185	190	182	174
Dilutions	8 192		16 384		32 768		65 536		131 072		262 144		Eau distillée (∞)
Abaissements de tension interfaciale	110		41		35		30		0		0		0





On observe que les points expérimentaux se placent très sensiblement sur des portions de droites (*domaines privilégiés*) séparées par des sauts de tension interfaciale ou des angulations très nettes.

Dans le domaine des grandes dilutions nous retrouvons les résultats de Bon (2) à savoir :

- a) un domaine à pente très faible à partir de la tension interfaciale correspondant à l'eau distillée,
- b) un domaine à très forte pente,
- c) un domaine à pente faible.

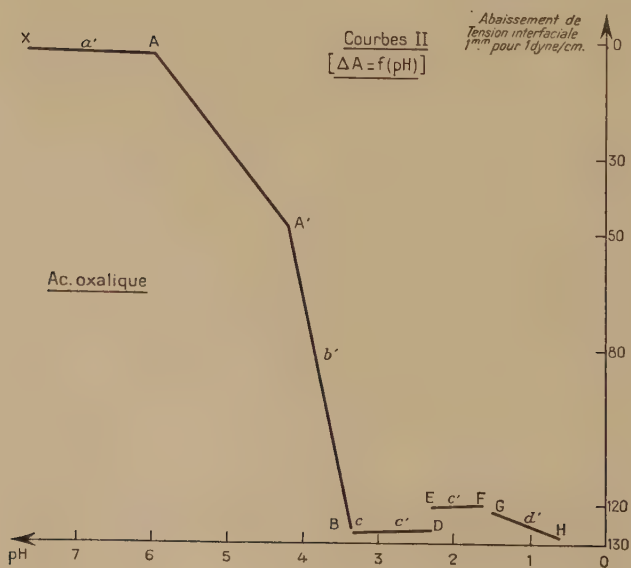
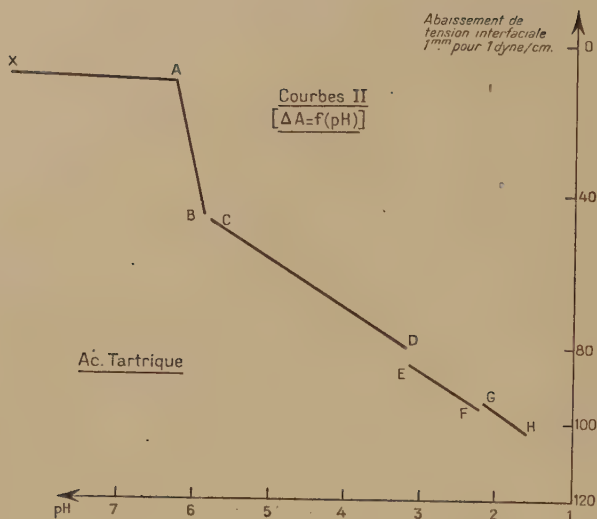
Mais de plus nous trouvons de nouvelles singularités aux dilutions moyennes et faibles.

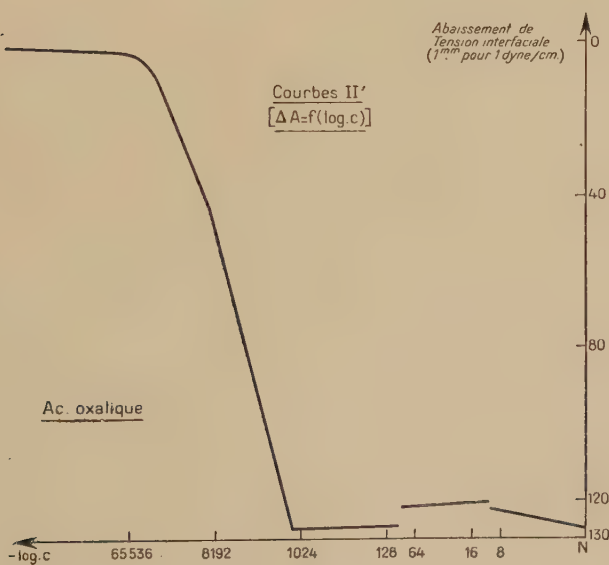
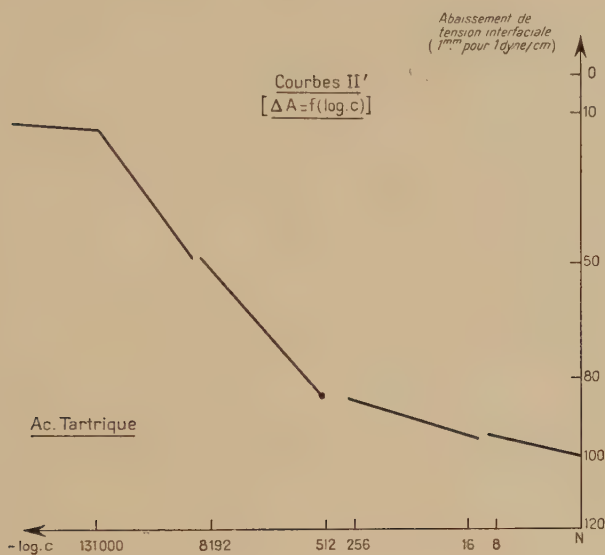
Comparons les courbes relatives aux quatre premiers monoacides entre la solution normale et la dilution infinie.

Nous observons trois domaines sensiblement linéaires séparés par des cassures nettes.

Relevons les pH des cassures.

	1 ^{re} cassure	2 ^e cassure
Acide formique	2,7	4,25
Acide acétique	2,9	4,35
Acide propionique	3,1	4,50
Acide butyrique n	3,3	4,55





Nous constatons que ces pH sont très voisins mais se déplacent régulièrement dans la série.

Comparons de même les courbes relatives à l'acide oxalique et à l'acide tartrique entre la solution normale et la dilution infinie.

Nous observons cinq domaines sensiblement linéaires séparés par des cassures (Le domaine à forte pente de l'acide oxalique présente aussi une inflexion qui trouvera son explication plus loin).

Relevons les pH des cassures.

	1 ^{re} cassure	2 ^e cassure	3 ^e cassure
Acide oxalique.	1,5	2,3	3,46
Acide tartrique.	2,27	3,2	5,8

A une cassure de l'un de ces acides, on peut faire correspondre une cassure de l'autre pour une valeur voisine du pH .

Courants électrocapillaires en fonction des pH .

Le tableau I donne les valeurs numériques pour l'acide formique et pour l'acide oxalique.

Ce tableau se traduit par les courbes III.

Les mêmes remarques s'appliquent aux tensions interfaciales et aux courants électrocapillaires en fonction des pH ; en particulier les domaines linéaires et les cassures les limitant se trouvent, pour un même acide, pour les mêmes valeurs des pH (ou pour des valeurs voisines).

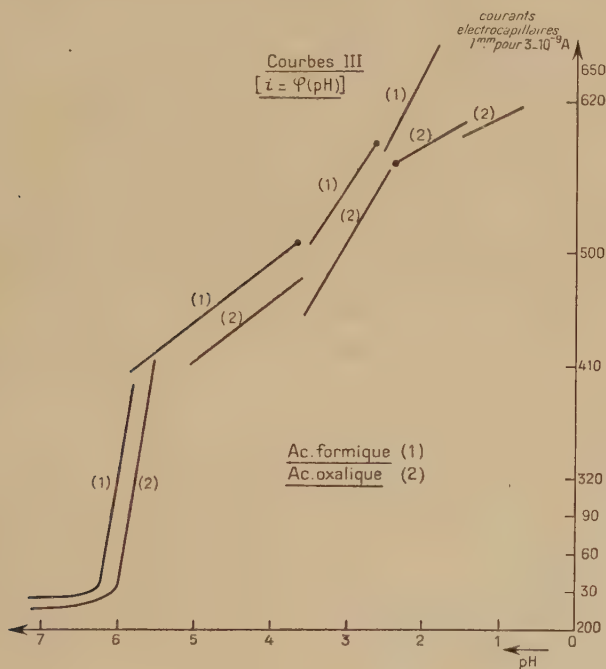
Remarques. — 1) L'étude des tensions interfaciales et des courants électrocapillaires sous des tensions appliquées allant de $-0,1$ V à $-1,8$ V nous a montré que les diverses cassures se déplacent peu quand la tension varie. Aux dilutions moyennes il y a disparition des cassures lorsque la tension atteint $-0,5$ V, le maximum de Kucera (26) lié à l'adsorption de l'oxygène dissous effaçant, par son importance, les sauts de courant. Les cassures réapparaissent à partir de $-0,9$ V.

2) Nous avons étudié les courants électrocapillaires et les tensions interfaciales dans un intervalle de température allant de 7°C à 27°C , nous avons pu constater, sous potentiel zéro, la fixité des cassures signalées.

3) Nous avons enfin poussé les mesures des courants électrocapillaires jusqu'à la dilution 2 500 000 pour l'acide formique et pour

l'acide oxalique ; nous n'avons pas constaté l'existence de nouvelles singularités.

4) Pour resserrer l'intervalle des cassures nous avons opéré par dilutions intermédiaires entre deux dilutions de dédoublement. Nous avons pu vérifier, *sur les moyennes d'un grand nombre de mesures* que les points expérimentaux les plus voisins des bornes d'une cassure s'alignent sur le domaine le plus proche, les autres ne présentent aucune disposition régulière.



D'ailleurs les fluctuations que nous avons signalées rendent illusoire une précision supérieure dans la localisation des cassures.

5) Le caractère linéaire dans les « domaines privilégiés » a été confirmé par la détermination de points intermédiaires de la même manière.

6) Pour désigner une cassure on peut, soit :

- donner la valeur du pH , moyenne des valeurs du pH des deux dilutions de dédoublement qui l'encadrent ;
- donner la valeur du pH de l'une des bornes de la cassure en précisant le domaine auquel elle appartient.

La cassure ne pouvant être localisée avec précision par notre méthode, nous adopterons, suivant le cas, l'une ou l'autre désignation.

Première discussion des résultats expérimentaux.

1) Nous avons caractérisé une cassure par la valeur du pH , moyenne des valeurs des deux dilutions de dédoublement qui l'encadrent. Nous n'avons pu resserrer la cassure ; en effet, si l'on cherche à la resserrer, par des dilutions intermédiaires entre celles qui la limitent, les premiers points obtenus s'alignent sur le domaine qui précède, les derniers s'alignent sur celui qui suit et les points moyens se placent dans un ordre quelconque, *même sur les moyennes de très nombreuses mesures*.

2) Les abaissements de tensions interfaciales des cassures (ou bornant les cassures) sont souvent très différents. Le tableau suivant indique ces valeurs.

Abaissements de tension interfaciale.

	Formique	Acétique	Propionique	Oxalique	Tartrique
1 ^{re} cassure . . .				122	95
2 ^e cassure . . .	94	85	80	124	87
3 ^e cassure . . .	62	47	72	128	49
4 ^e cassure . . .	10	18	2	3	15

Ces résultats nous conduisent à penser que les *ions hydrogène ne sauraient être les responsables des cassures*.

Les courants électrocapillaires ne donnent pas, d'ailleurs, une concordance meilleure.

Ne pouvant atteindre les cassures d'une manière plus précise, nous sommes donc conduit à *porter notre étude sur les domaines qui sont eux mieux définis et aisément reproductibles*.

Or un domaine est essentiellement conditionné par l'excès superficiel des corps adsorbés, aussi porterons-nous notre attention sur les constituants possibles de l'interface ; c'est-à-dire en plus des ions hydrogène, sur les radicaux acides, les molécules neutres et l'oxygène dissous.

TROISIÈME PARTIE

 ÉTUDE OSCILLOGRAPHIQUE DES COURANTS ÉLECTROCAPILLAIRES
PENDANT LA FORMATION DES GOUTTES DE MERCURE

Montage. — Il est représenté par la figure 4.

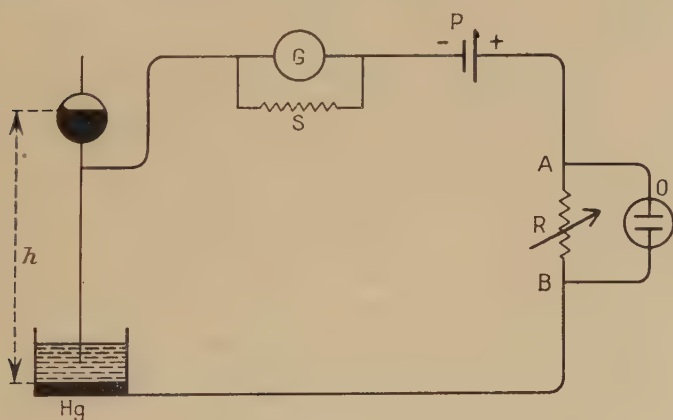


Fig. 4.

L'électrode à gouttes est reliée d'une part au pôle (—) d'un accumulateur (4 V); la grande électrode est reliée d'autre part au pôle (+) de l'accumulateur par l'intermédiaire d'une résistance variable R .

(Le galvanomètre G sert à vérifier que le courant reste constant pendant toute la durée d'une mesure).

L'oscillographe est placé en dérivation aux bornes de la résistance R : il fonctionne donc en voltmètre, mais, si R reste constante, il donne la courbe (i, t) .

Exemple : $R = 600\,000\ \Omega$ (Elle peut varier de $10^4\ \Omega$ en $10^4\ \Omega$ depuis $10^4\ \Omega$ jusqu'à $1\,200\,000\ \Omega$).

Fonctionnement. — Dans un large domaine de concentration l'oscillographe fournit des courbes (i, t) de la forme suivante (fig. 5).

Quand la goutte se détache i décroît très vite (portion ab de la courbe); puis la surface de la goutte croissant, i augmente suivant bcd , partie à faible pente (presque nulle pour certaines concentrations). Enfin une courbe en S , plus ou moins allongée (de) relie bcd à un

palier final à pente très faible, qui prend fin en f , quand la goutte se détache.

Un fait expérimental signalé par Bon (3) est le suivant :

La longueur l séparant la partie (ab) du point d'inflexion S est d'autant plus grande qu'il y a moins d'oxygène moléculaire dans la couche de passage.

Nous avons constaté, d'autre part, que cette longueur l varie fortement avec la concentration globale de la solution étudiée.

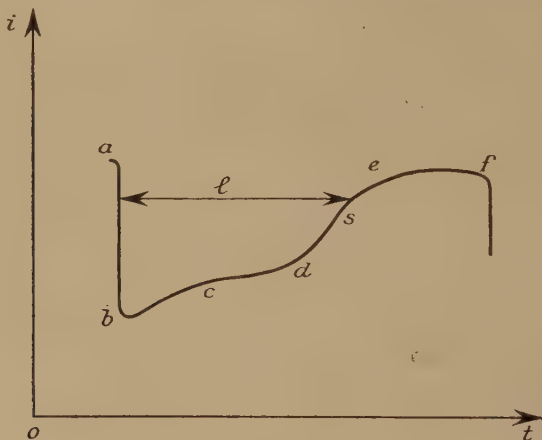


Fig. 5.

Par exemple : avec l'acide oxalique, $R = 600\,000\ \Omega$, l varie de 30 mm à 170 mm lorsque la dilution passe de la dilution l à la dilution 1 000.

Ici encore des fluctuations importantes se manifestent, d'où là aussi un grand nombre de mesures est nécessaire.

Enfin, il a été impossible d'obtenir la stabilisation complète des courbes sur l'écran fluorescent ; les mesures des l sont assez peu précises et l'erreur absolue sur chaque mesure est certainement supérieure à 3 mm.

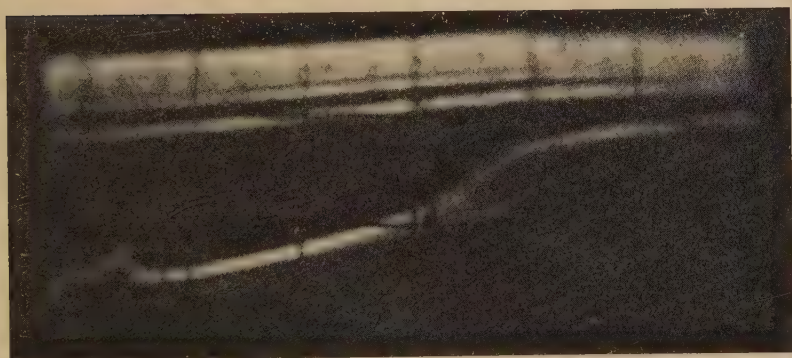
Aux fortes concentrations l'erreur relative est de l'ordre de $1/10$; elle peut atteindre facilement $2/100$ aux grandes valeurs des l .

Remarques. — 1) Le choix de la valeur à donner à R , au cours d'une mesure, est guidé par le fait que la longueur l doit avoir une longueur suffisante (au moins 30 mm) pour les solutions concentrées. l varie avec R (décroît quand R augmente).

On peut faire les mesures à l constant en donnant à R la valeur



$$C = \frac{N}{10} \quad R = 3.10^5 \, \Omega \quad h = 17 \text{ cm (} h = \text{hauteur du Hg).}$$



$$C = \frac{N}{2.000} \quad R = 3.10^5 \, \Omega \quad h = 17 \text{ cm.}$$

convenable pour obtenir, par exemple, l égal à la largeur totale du balayage; mais la mesure serait peu précise, car la portion ef est difficile à apprécier.

2) Pour un certain domaine de concentrations, la partie bcd présente des accidents A, en dents de scie d'amplitude faible. Ils appa-

Les courbes IV traduisent les valeurs du tableau.

Les mesures ont été effectuées depuis la solution normale jusqu'à la dilution 8000 à partir de laquelle les semi-paliers l deviennent indiscernables.

Des mesures identiques ont été effectuées avec les acides : acétique, propionique, tartrique, citrique. Toutes les courbes obtenues ont la même allure ; on observe des portions linéaires séparées par des cassures qui, pour un même acide, se placent pour les pH des cassures des courbes (A, pH) et (i, pH). Cependant toutes ces courbes présentent un maximum et, autour de ce maximum, la variation des l n'est plus une fonction linéaire des pH .

La dilution extrême, à partir de laquelle les l deviennent mesurables, varie avec la force de l'acide ; par exemple : elle passe de 8000 pour l'acide oxalique à 1200 pour l'acide propionique.

Etude particulière du maximum.

Le maximum se trouve, pour tous les acides, pour $pH \approx 3$.

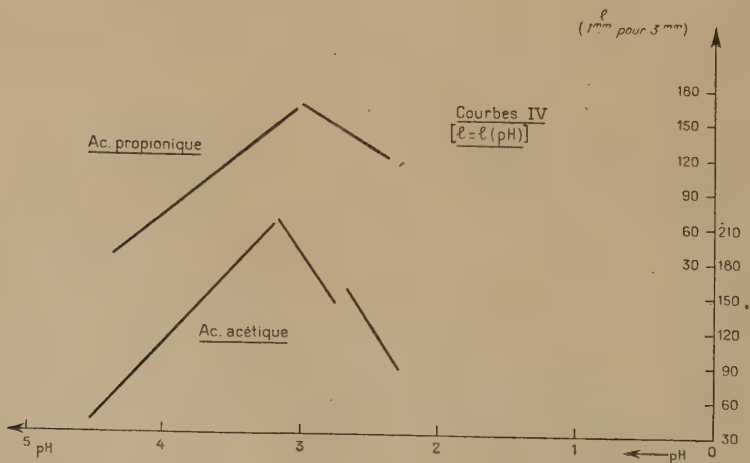
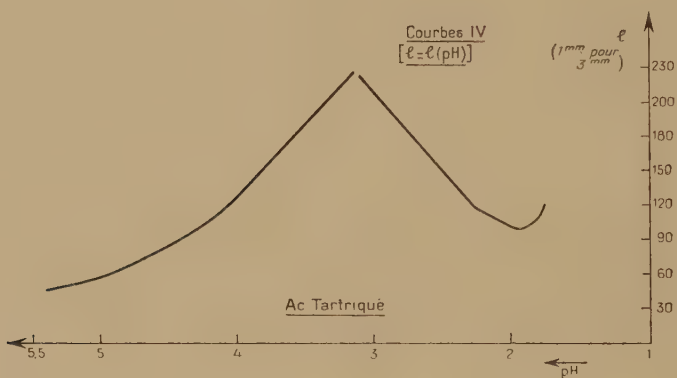
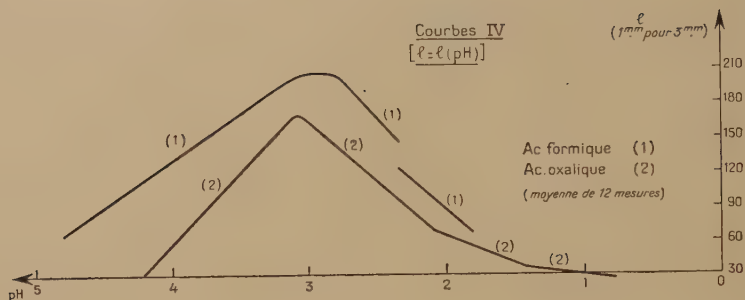
Acide	Formique	Acétique	Propionique	Oxalique	Tartrique	Citrique
pH du maxim.	2,95	3,10	3,05	3,06	3,10	3,05

Il y a donc un minimum de la concentration en oxygène dans la couche de passage pour une même valeur du pH .

De plus, dans le voisinage de ce maximum des l le caractère non linéaire de la courbe montre que l'effet des ions fixés ne dépend pas seulement de leur nombre, mais qu'il y a certainement des réactions entre eux ou, tout au moins, des interactions notables. *Ce maximum se trouve toujours très voisin d'une cassure*, pour chaque acide, ce qui conduit à penser que le phénomène particulier auquel il se rapporte, intervient dans le mécanisme des cassures sur les pentes des courbes (A, pH) et (i, pH).

Plus exactement il y a une relation entre l'apparition d'une cassure et la variation rapide de la teneur en oxygène de l'interphase pour la même valeur du pH .

Remarques. — 1) Les longueurs l des semi-paliers maximums diffèrent notablement d'un acide à l'autre ; on peut en conclure que les l ne sont pas uniquement fonction de la concentration en oxygène moléculaire dans la couche de passage, mais qu'ils dépendent de la composition en ions de la solution.



2) *Essai d'explication du maximum des l.* — Ce maximum correspond, pour chaque acide, à une même concentration en ions hydrogène et en radicaux acides dans la solution. On peut poser que pour $pH = 3$ la goutte est entièrement recouverte d'ions (et de molécules) et que l'oxygène moléculaire a été éliminé de l'interface.

Aux grandes dilutions, lorsque les produits d'ionisation de l'acide commencent à être prépondérants par rapport à ceux fournis par l'eau et le gaz carbonique dissous, ces produits se fixent sur la goutte, non saturée en oxygène.

Pour une certaine concentration les ions radicaux acides et les ions hydrogène déplacent l'oxygène pour se fixer (pente forte sur les courbes ΔA , pH).

La concentration en O_2 des diverses solutions est très sensiblement constante ($5,5 \cdot 10^{-4}$ atome-gramme à $20^\circ C$ par litre); par suite il doit y avoir toujours la même surface à libérer sur la goutte pour déplacer cet oxygène; ceci nous conduit donc à une valeur constante du pH , correspondant à un équilibre ionique identique au sein de la solution pour tous les acides.

Remarques. — 1) Ceci suppose de plus que le pouvoir adsorbant du mercure, vis-à-vis des divers ions et de l'oxygène moléculaire, est indépendant de la solution acide considérée.

2) La concentration de la solution croissant, la concentration ionique à l'interface doit croître ($u = Cte$); nous pouvons, à partir d'une concentration suffisante, admettre alors une reconstitution de la molécule acide, à partir de ses produits d'ionisation; l'acide formé se fixant sur le mercure par le groupement fonctionnel acide. La place libérée (une molécule pour 2 ions) est réoccupée par l'oxygène moléculaire.

3° On pourrait, tout aussi bien, admettre que pour $pH > 3$, l'oxygène moléculaire est partiellement réduit par les atomes hydrogène dans l'interface; et pour $pH < 3$ qu'il y a prédominance de la reconstitution de l'acide, avec libération de surface. Le schéma réactionnel expliquerait bien que le minimum de la concentration en oxygène moléculaire dans la couche de passage se produit pour une valeur du pH toujours la même, puisque la concentration en O_2 est constante pour toutes les solutions (avec les mêmes hypothèses sur les pouvoirs d'adsorption respectifs des divers corps envisagés).

Si, en effet, le processus réductionnel par l'hydrogène était total, il faudrait deux fois plus d'atomes-grammes d'hydrogène que d'atomes-grammes d'oxygène, soit :

$2 \times 5,5 \times 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ at-g d'hydrogène par litre, c'est-à-dire un $pH \approx 3$.

4° Enfin, la solubilité de l'oxygène dans l'eau étant fonction de la température, le pH du maximum sur les courbes (l , pH) doit varier avec la température.

Cependant la solubilité de l'oxygène dans l'eau varie, entre 10° C et 25° C, de $7 \cdot 10^{-4}$ at-g par litre à $5 \cdot 10^{-4}$ at-g par litre, et la variation du pH de réduction maximum sera donc au plus de $2 \cdot 10^{-4} \times 2 = 4 \cdot 10^{-4}$ at-g d'hydrogène par litre, soit un $\Delta pH = 0,14$.

Nous n'avons donc pas à tenir compte de cette variation.

5° Signalons enfin que les accidents A (fig. 6) sur les courbes oscillographiques (i, t) débute faiblement lorsque les l commencent à devenir mesurables aux grandes dilutions; ils augmentent d'intensité quand le pH décroît, atteignent un maximum pour le pH correspondant au maximum des l , puis disparaissent totalement dès la concentration double de celle de ce maximum.

Ces accidents, variations très rapides du courant de formation de la goutte, montrent que la couche d'adsorption subit, quand la goutte se forme, des variations rapides de composition qui semblent venir à l'appui de la 2° hypothèse (réduction de l'oxygène adsorbé par les ions hydrogène, après décharge de ceux-ci suivant le schéma proposé

par Heyrovsky) (22 et 23): $\left\{ \begin{array}{l} H^+ + e^- \text{ (électron libre)} \rightarrow H, \\ H + H \rightarrow H_2. \end{array} \right.$

6° Nous avons admis (p. 16) que les domaines à forte pente étaient uniques, malgré une brisure nette pour le 1^{er} diacide vers la concentration N/8000.

Acide oxalique. — Le dernier domaine (à très forte pente) s'étend depuis le $pH = 3,2$ jusqu'au $pH = 6$ avec une brisure pour la valeur 4,2 du pH .

Or, à cette valeur 4,2 du pH correspond la première apparition d'un semi-palier mesurable; l'oxygène commence à être éliminé de la couche d'adsorption de façon appréciable; corrélativement l'adsorption sur la goutte augmente, la pente devient plus forte. Mais ceci montre que la composition de la couche de passage reste qualitativement identique en ions efficients.

Pour l'*acide tartrique* l'apparition des l mesurables se situe autour du $pH = 5,9$ qui correspond à une brisure dans la région à forte pente.

En général, on peut rattacher à un changement de pente sur les courbes ($\Delta A, pH$) ou (i, pH) un changement de pente sur les courbes correspondantes (l, pH).

EN CONCLUSION: l'étude oscillographique du courant de formation d'une goutte nous a permis d'étudier comment varie la concentration en oxygène moléculaire dans la couche d'adsorption, quand la concentration globale varie.

Il résulte de cette étude:

a) que l'oxygène moléculaire dissous n'intervient que par effet secondaire sur les tensions interfaciales;

b) que la discontinuité dans l'adsorption de l'oxygène moléculaire trouve sa cause dans la constitution différente des épiphases de part et d'autre d'une cassure sur les courbes ($\Delta A, pH$).

QUATRIÈME PARTIE

EXTENSION DU PREMIER DOMAINE LINÉAIRE POUR LES MONOACIDES

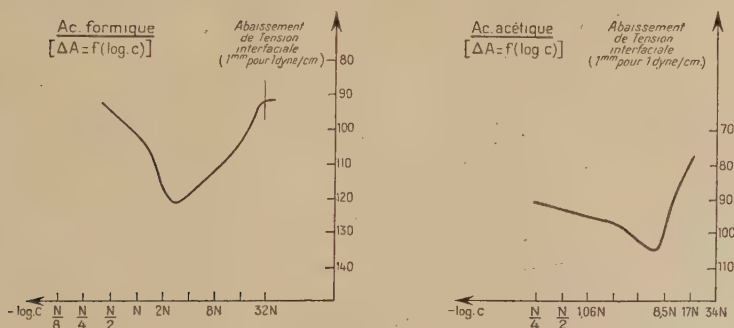
Nous nous sommes, jusqu'ici, limités arbitrairement à la solution normale comme point de départ. Afin de compléter cette étude nous avons étendu les mesures jusqu'à l'acide pur.

A titre d'exemple citons l'*acide acétique* (tableau IV et courbe V).

TABLEAU IV

Acide p. 100	Acide pur	85 p. 100	74 p. 100	53 p. 100	26,5 p. 100	13 p. 100	6,6 p. 100	3,5 p. 100
pH		0,55	1,03	1,55	1,8	1,95	2,02	2,30
Abaissment de tension interfaciale	83	90	103	107	107	103	100	98

On constate alors que le premier domaine privilégié, aux faibles dilutions, s'étend jusqu'au voisinage de $pH = 2$ (concentration 1,3 N) ensuite la tension interfaciale décroît rapidement (attaque superficielle du mercure), passe par un minimum pour $pH \approx 1,5$, et croit de nouveau jusqu'à atteindre la valeur correspondant à l'acide pur.



Courbes V.

Les autres monoacides donnent des courbes identiques. Le premier domaine privilégié (fortes concentrations) s'étend peu au delà de la concentration normale ; il est limité autour de la concentration 1,5 N. Au delà de cette concentration les interactions moléculaires et l'attaque du mercure se traduisent par l'apparition d'une courbure importante.

Remarque. — Le minimum sur les courbes ($\Delta A, \log c$), entre l'acide pur et la solution normale, est obtenu, pour les trois monoacides, autour de la concentration 40 p. 100 en acide (20 p. 100 pour l'acide formique).

CINQUIÈME PARTIE

ESSAI POUR CARACTÉRISER LES DOMAINES PRIVILÉGIÉS

Les domaines privilégiés ont été déterminés expérimentalement ; nous allons essayer de les *caractériser* par une grandeur physique mesurable « la *charge électrique par centimètre carré* sur la surface du mercure ».

A cet effet nous allons effectuer un calcul analogue à celui de Lippmann (27) dans sa théorie des phénomènes électrocapillaires.

D'après les résultats expérimentaux de Herasymenko et Slendyk (20) justifiés théoriquement par Heyrovsky (22) et (23) la relation qui relie le potentiel de la goutte à la concentration en ions hydrogène et au courant i est (tension faible et courants faibles) :

$$E = \frac{2RT}{F} L[H^+] - \frac{3RT}{2F} Li + K(I).$$

Posons :

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{2RT}{F} \\ \mu &= -\frac{3RT}{2F} \end{aligned} \right\} E = \lambda L[H^+] + \mu Li + K(I').$$

Suivant le calcul de Lippmann nous allons appliquer les deux principes de la thermodynamique à un cycle fermé.

Nous poserons : 1° que la quantité d'électricité positive dI qui traverse la surface mercurielle est fonction de la variation du potentiel de la goutte dE (Si le potentiel appliqué et constant est V , le potentiel de la goutte sera $V \pm E$) :

$$dQ = ads + bsdE \quad (1)$$

a et b étant 2 coefficients ;

2° que pour un cycle fermé, l'énergie superficielle varie de $\int AdS$

et l'énergie électrique varie de $\int E dQ$; l'énergie totale, d'après le principe de la conservation de l'énergie ne varie pas. Donc :

$$\int A ds + \int E dQ = 0. \quad (2)$$

En tenant compte de la relation (I') de Heyrovsky on a :

$$dE = \left(\frac{\lambda}{H} + \frac{\mu}{i} \frac{\partial i}{\partial H} \right) dH$$

en posant $H = [H^+]$ pour simplifier l'écriture.

Pour le cycle entier, la quantité totale d'électricité qui a traversé la surface est nulle; cela exige que $\int_c dQ = 0$ ou que dQ soit une différentielle totale exacte. Or :

$$\int_c dQ = \int_c (A + a\lambda LH + a\mu Li + aK) ds + bs(\lambda LH + \mu Li + K) \left(\frac{\lambda}{H} + \frac{\mu}{i} \frac{\partial i}{\partial H} \right) dH = 0,$$

ce qui conduit à :

$$\frac{\partial a}{\partial H} = b \left(\frac{\lambda}{H} + \frac{\mu}{i} \frac{\partial i}{\partial H} \right), \quad (4)$$

et plus loin à :

$$0 = \frac{\partial A}{\partial H} + a \left(\frac{\lambda}{H} + \frac{\mu}{i} \frac{\partial i}{\partial H} \right). \quad (5)$$

$a = \sigma =$ capacité unitaire à potentiel constant.

Après transformation on tire de (5) :

$$\sigma = - \frac{1}{\lambda + \mu \frac{dLi}{dLH}} \times \frac{dA}{dLH}, \quad (6)$$

En passant aux logarithmes décimaux et aux pH , il vient :

$$\sigma = \frac{1}{2,3 \left(\lambda - \mu \frac{d \log i}{d pH} \right)} \times \frac{dA}{d pH},$$

or $T = 20^\circ C = 293^\circ K$.

$R \frac{\text{joules}}{\text{degré}} = 8,3 F = 96\,500 \text{ coulombs}$, A est exprimé en $\frac{\text{joules}}{\text{cm}^2}$.

Dans ces conditions :

$$\lambda \times 2,3 = 0,124,$$

et :

$$\mu \times 2,3 = -0,08.$$

Les résultats expérimentaux montrent que le terme $2,3\mu \frac{d \log i}{d pH}$ est toujours inférieur à 0,03 (Il est presque toujours inférieur à 0,005 pour le domaine qui correspond au maximum des l).

On aura donc, en le négligeant en première approximation devant $2,3\lambda$:

$$\sigma_{\text{coulombs}} = 8,5 \cdot 10^{-7} \frac{dA}{d\text{pH}}, \quad A \text{ en dynes/cm}$$

ou :

$$\sigma \text{ u.e.s.} = 2,6 \cdot 10^3 \frac{dA}{d\text{pH}}.$$

Puisque dans les « domaines privilégiés » $\frac{dA}{d\text{pH}} = \text{constante}$, un « domaine » sera caractérisé par la constance de la charge superficielle unitaire du mercure.

Donnons quelques valeurs calculées (σ en u.e.s.).

TABEAU V

	1 ^{er} domaine	2 ^e domaine	3 ^e domaine	4 ^e domaine
Formique. . .	31 000	33 000	60 000	»
Acétique. . .	32 000	41 000	52 000	»
Propionique. .	35 000	47 000	90 000	»
Oxalique. . .	17 000	5 300	2 800	200 000 (1 ^{re} partie) 70 000 (2 ^e partie)
Tartrique. . .	35 000	32 000	36 000	200 000

Les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec celles déterminées, expérimentalement, par Gouy (15) et (16) et Lippmann (28).

Cette constance de la charge superficielle unitaire dans un « domaine » nous conduit à penser que chaque « domaine » privilégié doit correspondre à l'adsorption préférentielle d'un ion ou d'une molécule déterminés ou des deux, en proportion constante.

Cet ion ne peut être l'ion hydrogène car, alors, les tensions interfaciales, essentiellement conditionnées par la fixation de cet ion, devraient être très voisines pour les mêmes valeurs du pH ; ceci n'étant pas réalisé, nous devons penser aux radicaux acides.

SIXIÈME PARTIE

ESSAI D'INTERPRÉTATION DES « DOMAINES PRIVILÉGIÉS »

Rappelons d'abord, rapidement, la conception de Gibbs (30) (31) dans l'étude des phénomènes d'adsorption.

La théorie de Gibbs nous apprend :

1° Que dans tous les cas où la dissolution d'un corps dans un liquide (sucre dans l'eau, acide stéarique dans le benzène...) a provoqué une variation de la tension superficielle de ce liquide, la composition de la solution en équilibre n'est pas la même au sein de la solution et dans le voisinage immédiat de la surface.

2° Que s'il y a eu abaissement de la tension superficielle du liquide, on peut en conclure que la concentration en corps dissous est la plus élevée au voisinage immédiat de la surface.

3° Que dans le cas contraire la concentration en corps dissous est moindre suivant la surface qu'au sein de la solution.

4° Quantitativement, que l'excès superficiel de concentration u suivant la surface, défini par la quantité de corps dissous en excédent dans le voisinage immédiat de la surface, rapporté à l'unité de cette surface, est lié, en grandeur et en signe, à la variation ΔA de la tension superficielle en fonction de la concentration globale c de la solution, par la relation :

$$u = - \frac{1}{RT} \frac{dA}{dc}$$

R = Cte des gaz parfaits ; T = température absolue.

Supposons maintenant que le corps dissous soit dissocié, par exemple en 2 ions, suivant la relation :



Si l'un des ions, par un procédé quelconque, est éliminé de la surface il semble normal que l'on puisse considérer un excès superficiel u_{m-} par exemple, relatif à l'autre ion et la formule de Gibbs prendra la forme :

$$U_m = - \frac{1}{RT} \frac{dA}{dL[M^-]}$$

Quantitativement cette équation devrait donc être bien vérifiée si la dissociation est totale (solutions très diluées avec électrolytes faibles dans l'eau) et si l'un des ions s'adsorbe préférentiellement (électrode polarisée).

Représentons alors un acide organique en solution par la formule

brute RH_n (R = radical acide, $n = 1, 2, 3 \dots$ suivant que l'acide est mono, di, triacide...).

Les courbes (ΔA , pH) sont aussi bien les courbes (ΔA , pR), au moins dans les domaines à forte pente, où la formule de Gibbs est valable sans restriction.

On ne peut cependant conclure dans ce cas que $U_H + = U_{R^{(-)n}}$, ($U_{R^{(-)n}}$) pouvant représenter, d'ailleurs, une somme de différents termes, s'il y a, simultanément, plusieurs degrés de dissociation ionique; car la polarisation de l'électrode à gouttes, doit s'opposer, au moins partiellement, à la fixation des ions de même signe qu'elle.

On est donc conduit à admettre que ce qui s'adsorbe ne peut être uniquement les particules qui contribuent à la formation des molécules électriquement neutres RH_n , c'est-à-dire que les ions $R^{(-)n}$ et H^+ soient adsorbés dans le rapport $\frac{n \text{ ions } H^+}{1 \text{ ion } R^{(-)n}}$ par exemple. Alors la charge électrique q adsorbée par la surface de contact et empruntée à la solution électrolytique serait toujours nulle et l'on aurait une densité σ de charge électrique toujours nulle, ce qui, d'après Lippmann, ne peut se produire qu'au maximum électrocapillaire.

Nous voyons donc que pour expliquer les différences des valeurs des tensions interfaciales pour des pH voisins, avec les différents acides, il nous faudra admettre :

1° *L'adsorption préférentielle d'un ion donné* (ici radical acide porteur de charge) *ou d'une molécule neutre d'acide* (aux faibles dilutions) ou des deux en proportions constantes.

2° *L'action prépondérante de cet ion (et de cette molécule)* dans l'établissement de la tension interfaciale mercure-solution à une concentration donnée.

I. — *Etude d'un monoacide : Acides formique, acétique, propionique.* — Pour les trois premiers monoacides nous avons trouvé une cassure à partir des grandes dilutions, pour une valeur du pH voisine de 4,8. Ceci suggère l'idée d'un encombrement croissant dans l'interface à mesure que la concentration globale augmente; cet encombrement correspond à un certain arrangement des corps fixés dans la couche de passage.

Cet arrangement cesse brusquement pour faire place à un nouvel arrangement qui cessera, lui aussi, brusquement pour une nouvelle valeur du $pH \neq 2,9$; à ce moment une nouvelle distribution apparaît, caractérisée par une phase moléculaire prédominante; cette distribution caractérisera la couche de passage vers les fortes concentrations.

Comparons à cet effet les courbes II (ΔA , pH) et les courbes IV (1, pH) relatives à l'acide formique.

Les semi-paliers l deviennent mesurables autour de la valeur $pH = 4,5$; pour cette valeur du pH nous avons la fin du premier « domaine » linéaire sur la courbe (ΔA , pH).

Donc, à une variation brusque de la vitesse de disparition de l'oxygène moléculaire dans l'interface correspond une brisure sur la courbe (ΔA , pH).

Le maximum des l (pH # 3) se manifeste au voisinage de la cassure séparant les deux « domaines » à faible pente.

Les mêmes remarques sont valables pour les autres monoacides.

Pour les acides acétique et propionique, le maximum des l se situe au pH de la fin du premier « domaine » à pente faible.

Pour l'acide butyrique normal le début du premier domaine à faible pente se situe autour de $3,15 = \text{pH}$.

Les mêmes remarques lui sont donc applicables.

II. — *Cas d'un diacide. Acide tartrique.* — Au départ forte pente sur les courbes (ΔA , pH), pour la valeur correspondante du pH nous avons la brisure (B, C) sur la courbe (ΔA , pH).

Le maximum se situe autour du pH # 3.

Enfin, les brisures (D, E) (F, G) correspondent à des accidents sur les courbes (l , pH) pour les mêmes pH.

Mêmes remarques pour l'acide oxalique.

En conclusion. — Il résulte de cette étude que les accidents sur les courbes (ΔA , pH) sont étroitement liés aux variations rapides de la teneur en oxygène moléculaire de la couche de passage.

Remarque. — Il n'est pas sans intérêt de comparer les pK_a pour chaque acide (à 18°C) avec les pH des cassures.

TABLEAU VI (d'après Walden) (21).

Acides	1 ^{re} dissociation		2 ^e dissociation
	pK_a	pH	
Acide formique	3,7	(3,8)	»
Acide acétique	4,73	(4,7)	»
Acide propionique	4,85	(4,8)	»
Acide butyrique <i>n</i>	4,82	(4,85)	»
Acide oxalique	1,42	(1,42)	4,46 (4,3)
Acide tartrique	3,01	(3,04)	4,05 (3,6)

Entre parenthèses est reporté le pH de la 1^{re} cassure à partir des grandes dilutions, pour les 4 monoacides.

Pour cette cassure on a donc pour les 4 monoacides cités $\text{pH} = \text{pK}$, à la fin du 1^{er} domaine à forte pente ou au début du 1^{er} domaine à pente faible :

Pour l'acide oxalique $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = \text{pK}_1 \text{ à la 1}^{\text{re}} \text{ coupure (faibles dilutions),} \\ \text{pH} = \text{pK}_2 \text{ autour de la cassure } \Lambda'. \end{array} \right.$

Pour l'acide tartrique : mêmes observations.

Les concordances observées sont remarquables (l'écart moyen ne dépasse pas 5 p. 100) et, *on pourrait à partir des mesures de tensions interfaciales (A, pH) atteindre les pK successifs pour un acide donné*, si une justification théorique de ce fait pouvait être donnée.

Etudions maintenant *un monoacide : l'acide formique*.

Nous pouvons concevoir le schéma suivant (voir courbes I), applicable aussi aux autres acides.

DANS LE DOMAINE XA. — Il n'y a pas d'adsorption notable. La couche au contact ne diffère pas essentiellement de celle qui correspondrait au solvant pur.

DANS LE DOMAINE AB. — Le corps dissous manifeste son action par l'adsorption des ions R^- . Nous admettons que les radicaux fixés sont libre d'osciller, sans contact permanent.

L'abaissement de tension interfaciale est proportionnel au nombre des radicaux fixés par unité de surface.

DANS LE DOMAINE CD. — L'adsorption est plus faible; l'oxygène moléculaire disparaît rapidement dans la couche de passage, mais la concentration globale augmentant, molécules neutres et radicaux fixés viennent au contact avec leurs axes normaux à la surface (prédominance de la phase ionique).

DANS LE DOMAINE EF. — L'oxygène revient; nous admettons que cela est possible :

1) par la rétrogradation de l'ionisation qui diminue le nombre des ions H^+ et remplace deux ions par une seule molécule (prédominance de la phase moléculaire);

2) par l'interpénétration des particules adsorbées.

Cas d'un diacide. L'acide tartrique (Courbes II).

DANS LE DOMAINE XA. — Il n'y a pas d'adsorption notable. La couche au contact ne diffère pas essentiellement de celle qui correspondrait au solvant pur.

DANS LE DOMAINE AB. — Le corps dissous manifeste son action par l'adsorption des ions R^- . Nous admettons que les radicaux fixés sont libres d'osciller sans contact permanent.

DANS LE DOMAINE CD. — Les radicaux R^- et RH^- viennent au contact.

DANS LE DOMAINE EF. — L'oxygène revient dans la couche de passage. L'interface contient des ions RH^- et des molécules neutres au contact, avec leurs axes normaux à la surface (prédominance de la phase moléculaire).

DANS LE DOMAINE GH. — Molécules neutres et ions RH^- s'interpénètrent; l'oxygène moléculaire revient toujours, mais plus lente-

ment; l'interpénétration des volumes d'action ne libérant qu'une faible partie de la surface adsorbante.

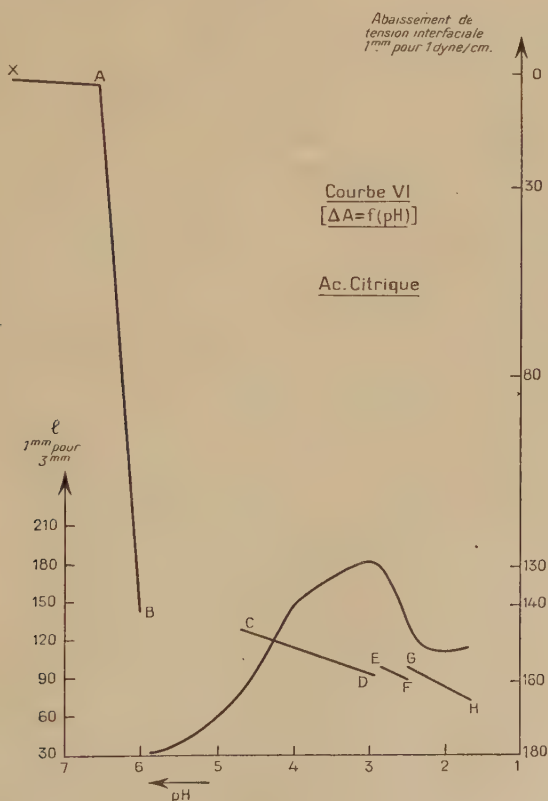
Remarque. — Le schéma ne reste valable qu'à la condition qu'une fonction acide ne commence à se dissocier que lorsque la précédente est complètement dissociée ⁽¹⁾.

Etudions, à cet effet, l'acide citrique. Tableau VII. Courbe VI.

Les pK correspondant aux trois dissociations successives sont :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ dissociation } pK_1 = 3,1 \\ 2^{\text{e}} \text{ dissociation } pK_2 = 4,7 \\ 3^{\text{e}} \text{ dissociation } pK_3 = 6,2 \end{array} \right\} \text{ d'après Jørgensen (25).}$$

On sait qu'il est impossible de titrer l'acide citrique considéré comme mono ou diacide parce que les pK des deux premières dissociations sont trop voisins l'un de l'autre.



⁽¹⁾ Ce n'est déjà pas le cas de l'acide tartrique, pour lequel les pK des deux fonctions acides sont trop peu différents.

L'ion dihydrocitrate se transforme en ion hydrocitrate bien avant que la transformation de l'acide citrique en ion dihydrocitrate ne soit complète. On ne peut trouver de pH où la transformation de l'acide citrique en ion dihydrocitrate serait analytiquement complète sans qu'une partie de cet ion ne fût déjà transformée en ion hydrocitrate.

La 2^e acidité n'est pas titrable pour la même raison. Par contre, on peut aisément titrer l'acide citrique comme triacide. A $pH \geq 6,2$ l'acide se transforme pratiquement en ion citrate. Examinons alors la courbe ($\Delta A, pH$) à laquelle nous avons superposé la courbe (I, pH).

Domaine XA. — Il n'y a pas d'adsorption notable. La couche au contact ne diffère pas essentiellement de celle qui correspondrait au solvant pur.

Domaine AB. — Le corps dissous manifeste son action par l'adsorption d'ions R^{---} . Nous admettons que les radicaux fixés sont libres d'osciller, sans contact permanent.

Domaine CD. — Présence des deux catégories d'ions RH^{--} et RH_2^- tout le long du domaine. Nous admettons que ces ions sont au contact, avec leurs axes normaux à la surface.

Domaine EF. — Présence simultanée de molécules neutres, d'ions RH_2^- et d'ions RH^{--} provenant de la dissociation rapide d'ions RH_2^- .

Ions et molécules sont au contact (Prédominance de la phase moléculaire).

Domaine GH. — Caractérisé par la présence dans l'interface de molécules neutres et d'ions RH_2^- dont les volumes d'action s'interpénètrent, car la couche est saturée en oxygène moléculaire.

Donc, aux dilutions moyennes, nous ne retrouvons pas de domaine caractérisé essentiellement par un ion donné. Ceci est dû à l'apparition d'ions RH^{--} alors que la dissociation des molécules neutres n'est pas encore achevée, et ensuite à l'apparition d'ions R^{---} alors que la dissociation des ions RH_2^- n'est pas terminée.

Remarque. — Comparons encore les pK des dissociations successives et les pH des coupures sur les courbes ($\Delta A, pH$).

	pK_a	pH des cassures
1 ^{re} dissociation	3,09	3,00 (2 ^e cassure)
2 ^e dissociation	4,30	(4,5 au point c)
3 ^e dissociation	5,74	(5,95 au point B)

La concordance est moins bonne que pour les autres acides, puisque la différence maximum est de $+ 0,2$ U pH .

TABLEAU VII. — *Acide citrique.*

Dilutions. .	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1 024	2 048	4 096	8 192
Abaissements de tension interfaciale.	164	163	162	159	157	156	154	159	157	155	153	148	143	127
pH. . . .	1,74	1,9	2,05	2,26	2,43	2,61	2,79	3,00	3,24	3,56	3,98	4,53	5,95	6,1
<i>l</i>	118	113	112	115	128	150	164	184	181	169	152	91	34	»

Dilutions. .	16 384	32 768	65 536	131 072	262 144	eau distillé (∞)
Abaissements de tension interfaciale.	90	54	19	4	1	0
pH. . . .	6,21	6,44	6,54	6,60	6,64	6,66
<i>l</i>	»	»	»	»	»	»

R = 600 000 Ω, h = 17 cm.						
---------------------------	--	--	--	--	--	--

SEPTIÈME PARTIE

ESSAI DE JUSTIFICATION DE L'HYPOTHÈSE FAITE

Si notre hypothèse sur la constitution de la couche de passage dans les divers domaines est proche de la réalité, nous pouvons prévoir qu'à la fin du domaine où nous supposons les molécules au contact, sans pénétration de leurs zones d'action, le moment dipolaire des particules fixées doit être voisin de celui fourni par d'autres méthodes (de plus à pH ≠ 3, Co₂ = 0 dans l'interface).

L'ensemble des molécules fixées sur le mercure peut être assimilé à une couche double électrisée de puissance M (17) (18) (19) (31) présentant entre ses deux distributions une différence de potentiel égale à 4πM, soit *n* le nombre de molécules fixées par centimètre carré de

surface adsorbante ; leurs axes électriques sont supposés normaux à la surface, sans oscillations thermiques.

Si m est le moment électrique individuel on a pour la différence de potentiel entre les deux distributions :

$$V = 4\pi M = 4\pi mn.$$

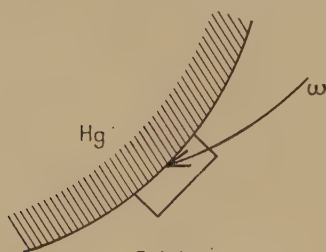
L'énergie électrique emmagasinée par unité de surface est :

$$W = \frac{1}{2} \sigma V$$

σ = densité superficielle de charges par centimètre carré, d'où :

$$W = 2\pi mn\sigma. \quad (1)$$

Etablissons une autre expression de W en fonction de la chute de tension interfaciale à la concentration considérée.



Solution.
Fig. 7.

Nous utiliserons pour cela un raisonnement thermodynamique analogue à celui de Gibbs pour le calcul de l'excès, superficiel, mais en faisant intervenir la capacité unitaire de la surface électrisée.

Soit près de la surface du mercure un élément de volume dv qui découpe sur cette surface une aire ω .

L'énergie libre de cet élément est :

$$F = U - J.T.S. \quad \left\{ \begin{array}{l} U = \text{énergie interne,} \\ T = \text{température absolue,} \\ S = \text{entropie } ds = \frac{dQ}{T}. \end{array} \right.$$

$$(dF)_T = dU - JTds = -d\zeta + JTds - JTds = -d\zeta.$$

Evaluons $d\zeta$. Soit π la pression osmotique au sein de la solution ; le travail des forces osmotiques est $-\pi dv$; celui des forces de tension interfaciale $+ A\delta\omega$.

Soit δ l'épaisseur de la couche de passage.

L'énergie électrique emmagasinée dans l'élément de volume dv est :

$$dW = \frac{1}{2} \sigma V d\omega.$$

Si C_0 est la capacité unitaire $V = \frac{\sigma\omega}{\epsilon C_0}$ (ϵ est la constante diélectrique dans la couche de contact). Or $C_0 = \frac{\omega}{4\pi\delta}$, d'où :

$$dW = \frac{2\pi\delta\sigma^2}{\epsilon} d\omega$$

alors :

$$(dF)_T = \sigma dv - A d\omega - \frac{2\pi\sigma^2}{\epsilon} d\omega$$

expression qui doit être une différentielle totale exacte. On en tire par le calcul habituel, en faisant intervenir l'excès superficiel de Gibbs par centimètre carré :

$$u = - \frac{\frac{\partial}{\partial Lc} \left(A + \frac{2\pi\sigma^2\delta}{\epsilon} \right)}{\frac{\delta\sigma}{\partial c}} \quad (2)$$

Dans les régions à faibles pentes $u \neq 0$ et $\frac{\partial\sigma}{\partial c} \neq 0$ (faibles dilutions) on aura en première approximation :

$$A + \frac{2\pi\sigma^2\delta}{\epsilon} = \varphi \quad (3)$$

φ = fonction indépendante de la concentration.

Cette relation (3) caractérise donc les domaines à faible pente.

Or $\sigma = C^{te} \times \frac{dA}{d\rho H}$ donc $\sigma = 0$ aux très grandes dilutions et

φ = tension interfaciale Hg-eau.

Pour une certaine valeur de la concentration on aura :

$$\Delta A = \frac{2\pi\sigma^2\delta}{\epsilon} = \text{abaissement de tension interfaciale.}$$

Dans l'impossibilité de connaître la valeur de ϵ dans la couche de passage, nous poserons avec Helmholtz (18), (19) $\epsilon = 1$, alors :

$$\Delta A = 2\pi\sigma^2\delta. \quad (3')$$

Le moment unitaire du feuillet électrique est $\sigma\delta$ et s'il y a n particules par unité de surface, le moment moyen sera $m = \frac{\sigma\delta}{n}$ et (3') s'écrit :

$$\Delta A = 2\pi mn\sigma = W$$

(ce qui est la formule (1), page 38).

Remarque. — On aurait pu écrire directement cette équation en admettant, comme évident, que l'abaissement de tension pour une concentration c se retrouvait sous forme d'énergie électrique emmagasinée dans le feuillet d'adsorption.

Nous avons tenu à développer, cependant, le calcul précédent parce qu'il montre que la formule de Gibbs $u = -\frac{1}{RT} \frac{dA}{dLc}$ ne peut être qu'une approximation dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure ; cette approximation sera d'autant moins valable que σ sera plus grande (rappelons que nous supposons toujours être dans un

domaine de concentration, où les molécules constituant la couche de passage sont au contact avec leurs axes électriques normaux à la surface du mercure ; ce n'est évidemment pas le cas dans les domaines à très forte pente où, malgré la grande valeur de σ , l'équation de Gibbs est applicable).

Reprenons le calcul des moments : une valeur approchée de l'excès superficiel, d'après Gibbs, est $u = 1,8 \cdot 10^{-11} \frac{dA}{d\mu H}$ ions g/cm² ou $u = 1,1 \cdot 10^{13} \frac{dA}{d\mu H}$ petits ions/cm².

On a alors :

$$m = \frac{\Delta A}{2\pi n \sigma} = \frac{\Delta A}{1,8 \cdot 10^{17} \left(\frac{dA}{d\mu H} \right)^2}.$$

Les résultats sont consignés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Acide	Formique	Acétique	Propionique	Tartrique	Butyrique <i>n</i>
$m \times 10^{18}$	2,9	1,7	1,6	3,6	0,9

Les moments obtenus sont en bon accord avec ceux fournis par d'autres méthodes (ac. formique 2,07 D, ac. acétique 1,73 D, ac. propionique 1,74 D) (33-4) — ac. butyrique *n* — 0,9 D (4).

Conséquences de la théorie précédente.

Plaçons-nous maintenant à la cassure qui sépare le domaine à très forte AB, d'un domaine à pente faible cD (fig. 8).

Nous avons supposé les ions libres, se comportant comme s'ils étaient seuls, tant que nous décrivions le domaine à très forte pente ; dans le domaine suivant nous avons admis qu'ils venaient au contact, n'oscillant plus ou très peu, avec leurs axes électriques normaux à la surface.

Soit m le moment électrique et individuel et n le nombre d'ions fixés par centimètre carré.

A cause de l'agitation thermique, sur AB, les ions n'ont pas leurs axes normaux à la surface, mais, par raison de symétrie, le moment résultant par unité de surface M sera normal à la surface et égal à

la somme algébrique des projections des moments individuels sur la direction de la normale.

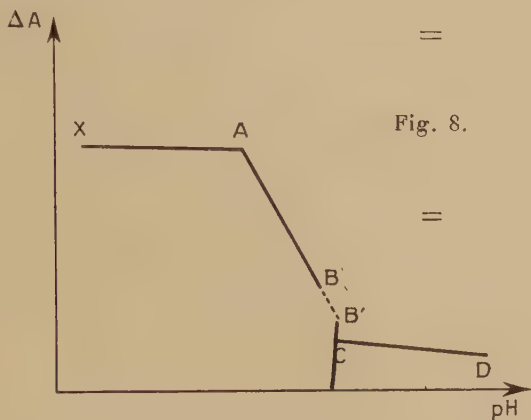


Fig. 8.

Soit θ l'angle que fait avec la normale l'axe électrique d'un ion individuel :

$$M = \sum_1^n m \cos \theta,$$

donc :

$$M = mn \frac{\sum_1^n \cos \theta}{n},$$

posons :

$$\cos \varphi = \frac{\sum_1^n \cos \theta}{n}$$

on a :

$$M = mn \cos. \varphi.$$

Etudions alors la cassure BC (fig. 7).

Posons :

$$\mu_1 = \frac{dA}{d pH} \text{ pour AB,}$$

$$\mu_2 = \frac{dA}{d pH} \text{ pour CD.}$$

Si les ions avaient continué à osciller librement, comme ils le font suivant AB le point C serait trouvé en B' sur le prolongement de AB.

Or en B' on aurait $mn_1 \cos \varphi_1 = \frac{\Delta A_1}{2\pi\sigma}$ et en c on a $mn_2 = \frac{\Delta A_2}{2\pi\sigma'}$ (axes normaux à la surface) d'où :

$$\cos \varphi_1 = \frac{\Delta A_1}{\Delta A_2} \times \frac{n_2\sigma'}{n_1\sigma}.$$

Or :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{m_1} \quad \text{et} \quad \cos \varphi_1 = \frac{\Delta A_1}{\Delta A_2} \times \frac{m_2\sigma'}{m_1\sigma}.$$

On voit facilement sur les courbes II que $\frac{\Delta A_1}{\Delta A_2}$ est toujours voisin de 1.

Donc une valeur approchée de $\cos \varphi_1$ sera $\cos \varphi_1 = \frac{m_2\sigma'}{m_1\sigma} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2$.

TABLEAU IX

Acide	Formique	Acétique	Propionique	Oxalique	Tartrique
$\cos \varphi_1$. .	0,08	0,100	0,120	0,00015	0,14
φ_1 . . .	85°	84°	83°	89°59'	82°

Cas particulier de l'acide oxalique. — Cet acide présente, après le domaine à très forte pente, deux domaines à pente presque nulle.

Dans le domaine à très forte pente, le calcul précédent montre que les ions sont couchés sur la surface.

Pour $pH < 3$ l'adsorption est nulle au sens de Gibbs ($u \neq 0$) et cependant l'abaissement de tension reste ce qu'il était à la fin du domaine à forte pente.

Il faut en conclure que dans l'interface, il y a, par centimètre carré, le même nombre d'ions qu'à la fin du domaine à forte pente et les mêmes ions ⁽¹⁾ (presque uniquement des ions RH^-) (13).

Puisque l'oxygène revient dans la couche de passage, on peut admettre que les ions fixés se redressent régulièrement laissant la place libre pour l'oxygène.

Nous admettons que ces ions viennent au contact très rapidement, la vitesse de retour de l'oxygène étant aussi grande que la vitesse de départ avant le maximum.

En D, cette transformation est terminée; l'oxygène continue à revenir, mais plus lentement. La concentration de la solution crois-

(1) Jusqu'à la dilution 1500 la 2^e phase d'ionisation est pratiquement négligeable (13).

sant de C en D, il y a même suivant le domaine cD, une très faible désorption ($u < 0$) qui aboutit à un nouvel arrangement, O_2 + radicaux sur la surface.

Cette désorption amène une action superficielle plus réduite, d'où un abaissement de tension plus petit de E en F ; nous admettons que ce domaine est essentiellement caractérisé par la présence dans l'interface d'ions RH^- au contact (et des molécules neutres).

Enfin de G en H la couche de passage se sature très lentement en oxygène, la rétrogradation de l'ionisation amène la présence de la phase moléculaire dans l'interface.

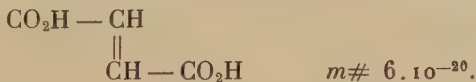
L'oxygène revient très lentement, l'adsorption est de nouveau sensible, nous admettons l'interpénétration des molécules et des ions.

A aucun moment il ne nous est possible de faire un calcul de moment dipolaire comme pour les autres acides.

Au point D, pour la solution $\frac{N}{8}$, avec une couche presque saturée en oxygène on trouve $m = 15 \times 10^{-18}$, valeur manifestement grande.

Cas des acides maléique et fumarique. — Les courbes (ΔA , pH) pour ces deux acides ont été établies entre $pH = 1,6$ et $pH = 5,2$.

Acide fumarique pour $pH = 3,2$, $\Delta A = 3$ dynes/cm, $\frac{dA}{dpH} = 16$:



Acide maléique pour $pH = 3,2$, $\Delta A = 26$ dynes/cm, $\frac{dA}{dpH} = 10$:



Comme l'on pouvait s'y attendre à l'examen des formules développées le moment moléculaire pour l'acide *cis* est 25 fois plus grand que le moment moléculaire calculé pour l'acide *trans*. Pratiquement, le moment dipolaire de la forme *trans* peut être considéré comme nul.

Remarques. — 1) Il est bien évident que les résultats obtenus dans le calcul des moments dipolaires ne peuvent être qu'approchés ; en effet la forte concentration des corps fixés dans la couche de passage doit favoriser les associations et, de ce fait, doit modifier le moment dipolaire de la molécule libre.

2) Le maximum sur les courbes (l , pH) est assez mal défini ; on peut, tout au plus, le situer entre 2 dilutions successives pour lesquelles le pH peut présenter une variation de 0,3 U pH . Nous

avons adopté la valeur moyenne des valeurs du pH encadrant ce maximum.

Ce pH n'est donc assuré qu'à $\pm 0,15$ U pH près.

De plus, avec les conditions expérimentales définies plus haut, l'erreur relative commise sur les charges calculées est de l'ordre de $3/100$ en général.

Il en résulte que les moments calculés ne peuvent être assurés qu'à une unité près de la première décimale.

3) Il faut enfin rappeler que σ n'est pas rigoureusement constante dans un domaine.

4) Tous les résultats obtenus dans cette étude (calcul de la charge superficielle unitaire du mercure, calcul des moments dipolaires, calcul des demi-angles d'oscillation) sont tirés des résultats expérimentaux, c'est-à-dire des pentes des domaines dans les courbes (ΔA , pH) et uniquement de ces résultats.

CONCLUSION

Nous avons établi quelques propriétés de la surface de contact mercure-solutions d'acides organiques.

A) *Par une étude tensiométrique* il a été précisé que :

1) A tension de polarisation constante (en général 0 V) la constitution de l'interphase de contact est indépendante de la concentration, ou du pH de la solution, tant qu'on évolue dans un domaine déterminé de concentration (ou de pH).

Ceci vérifie, sur des électrolytes faibles, les résultats établis par F. Bon, aux grandes dilutions sur des électrolytes forts, et étend ces résultats aux moyennes et faibles dilutions.

2) Pour une certaine concentration la nature de l'épiphase de contact change pour rester à nouveau la même dans un autre domaine. Pour la concentration de passage la courbe superficielle est hétérogène (zone de transition présentant deux épiphases).

B) *Par une étude ampérométrique* nous avons pu recouper les résultats fournis par l'étude tensiométrique.

C) *Par une étude oscillographique du courant de formation de la goutte* nous avons précisé le déplacement de l'oxygène moléculaire à l'interphase, et nous avons relié ce déplacement aux singularités constatées sur les courbes tension interfaciale- pH .

D) *Par un calcul thermodynamique* il nous a été possible de caractériser un domaine par la constance de la charge électrique unitaire à l'interface de contact. Le passage d'un domaine à l'autre est caractérisé par la variation brusque de la charge électrique par unité de surface adsorbante.

E) *L'étude thermodynamique de l'énergie superficielle* nous conduit au calcul du moment dipolaire moyen des particules fixées quand l'oxygène a disparu de la couche de passage.

Les valeurs obtenues, en bon accord avec celles fournies par d'autres méthodes, fournissent un appui à la théorie exposée.

Le calcul des demi-angles d'oscillation pour les ions libres et le calcul des moments dipolaires pour 2 acides isomères cis et trans apportent une nouvelle confirmation à l'hypothèse de départ.

Les similitudes observées pour les 7 acides étudiés permettent d'affirmer que les propriétés établies pour l'interface de contact sont générales.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ADAM et JESSAP. — *Proc. Royal Soc.*, 1926, **110**, 423.
- (2) BON. — *Thèse de doctorat*, 1944 (Montpellier).
- (3) BON, G. REBOUL, Dr J. REBOUL. — *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **225**, 89.
- (4) Dielectric constant and molecular structure. *Am. chem. Soc. Monograph series*, 1931.
- (5) L. GAY et DONNET. — *Journ. Chim. phys.*, 1932, **29**, 385.
- (6) L. GAY et DONNET. — *Journ. Chim. phys.*, 1932, **29**, 385.
- (7) L. GAY et NOGARET. — *Journ. Chim. phys.*, 1935, **33**, 831.
- (8) L. GAY et NOGARET. — *Journ. Chim. phys.*, 1936, **33**, 831.
- (9) L. GAY et RAYMOND. — *Journ. Chim. phys.*, 1939, **36**, 540.
- (10) L. GAY et RAYMOND. — *Journ. Chim. phys.*, 1939, **36**, 540.
- (11) L. GAY et MEJEAN. — *Journ. Chim. phys.*, 1940, **37**, 345.
- (12) L. GAY. — *Journ. Chim. phys.*, 1936, **33**, 476.
- (13) G. GLASSSTONE. — *Electrochimie des solutions*, Alcan, 1936, 394.
- (14) GOUY. — *Ann. de phys.*, 1903, **29**, 145.
- (15) GOUY. — *Ann. de phys.*, 1903, **29**, 145.
- (16) GOUY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1900, **131**, 939.
- (17) HELMHOLTZ. — *Berliner Ber.*, 1881, 945.
- (18) HELMHOLTZ. — *Wied. Ann.*, 1879, **7**, 337.
- (19) HELMHOLTZ. — *Ges. Abhande*, 1882, **1**, 855.
- (20) P. HERASYMENKO et I. SLENDYK. — *Z. Phys. Chimie*, A, 1930, **144**, 128.
- (21) P. HERASYMENKO. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, 503.
- (22) J. HEYROVSKY. — *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 90.
- (23) J. HEYROVSKY. — *Rec.*, Herman et Cie, Paris, 1934; *Rec. Trav. Chimie Pays-Bas*, 1925, **44**, 499.
- (24) J. HEYROVSKY. — *Trans. Farad. soc.*, 1924, **19**, 785.
- (25) H. JÖRGENSEN. — *Théorie, mesure, applications du pH*, Dunod, 302.
- (26) KUCERA. — *Annalen der Physik*, 1903, **11**, 529.
- (27) LIPPMMANN. — *Thèse Paris*, 1875.
- (28) LIPPMMANN. — *Phys. Radium*, 1874 [1], **3**, 41; 1878, **7**, 213.
- (29) PASCAL. — *Chimie générale*, **4**, 102.
- (30) J. PERRIN. — *Ann. phys.*, 1918 [9], **10**, 160.
- (31) *Scientific Papers*, Londres, 1906, **1**.
- (32) STERN. — *Z. Electrochem.*, 1924, **30**, 508.
- (33) WILSON et WENZCKE. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 546.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les propriétés de l'hélium liquide.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 10 avril 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,
GUILLON.

